

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-024846

(43)Date of publication of application : 02.02.1987

(51)Int.Cl.

B22D 11/10

B22D 41/08

C04B 35/02

(21)Application number : 60-163997

(71)Applicant : SHINAGAWA REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.1985

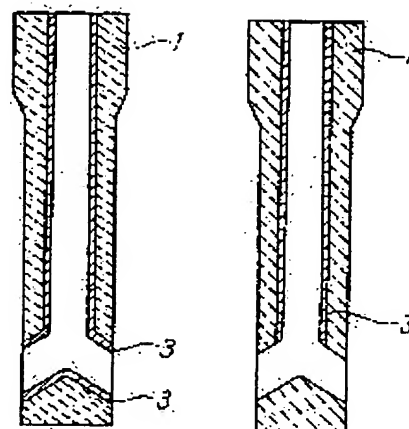
(72)Inventor : ICHIKAWA KENJI  
SUGIMOTO HIROYUKI  
MORITA AKIHIRO

## (54) NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the clogging of a nozzle and to stabilize continuous casting and to improve the quality of the steel by disposing a calcareous refractory layer formed by adding a specific ratio of an inorg. or org. compd. of a halide and alkali metal to limestone and dolomite to the inside wall of the nozzle.

CONSTITUTION: 1 Kind of the inorg. or org. compd. of a halide and alkali metal is added at 0.1W20pts.wt. to 1 or 2 kinds of the limestone and dolomite and several % water or acrylic copolymer resin is added thereto and the mixture is kneaded. The kneaded matter is coated to the inside wall of the nozzle 1 for continuous casting at 1W15mm thickness or is inserted therein after forming the kneaded matter to a pipe shape to constitute the calcareous refractory layer 3. The limestone and dolomite dissociates carbon dioxide by the heating during pouring with the nozzle 1 to form the porous active CaO layer having about 60% porosity, thereby improving the heat resistance. The CaO absorbs alumina sol to decrease the m.p. and to prevent the nozzle clogging. The continuous casting is thus stabilized and the quality of the steel is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-24846

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 22 D 11/10  
41/08  
C 04 B 35/02

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

8116-4E  
7139-4E  
7412-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 連続鋳造用ノズル

⑯ 特 願 昭60-163997

⑰ 出 願 昭60(1985)7月26日

⑱ 発 明 者 市 川 健 治 備前市伊部1931  
⑱ 発 明 者 杉 本 弘 之 備前市伊部1931  
⑱ 発 明 者 森 田 明 宏 備前市東片上390  
⑲ 出 願 人 品川白煉瓦株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

連続鋳造用ノズル

2. 特許請求の範囲

(1) 石灰石あるいは苦灰石の1種または2種100重量部にハロゲン化合物あるいはアルカリ金属の無機化合物または有機化合物の1種以上を0.1~20重量部添加してなる石灰質耐火物の1~15mm厚の層を、連続鋳造用ノズルの溶鋼吐出口内側に配設したことを特徴とする連続鋳造用ノズル。

(2) 溶鋼吐出口内側に配設した前記石灰質耐火物層を同時成形し、または前記溶鋼吐出口内側を旋削加工後に挿入、配設してなる特許請求の範囲第1項記載の連続鋳造用ノズル。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は連続用耐火物として用いられるロングノズル、浸漬ノズル、ショートノズル等に関する。

従来の技術

近年高級ラインパイプ材、カラーテレビ用シャドウ・マスク材、自動車用鋼板、清涼飲料またはビール缶用ブリキ材、海洋構造物用等に用いられる鋼に対する清浄度の要求は増々強くなつてきており、表面欠陥あるいは内在欠陥のより少ない均質な鋼が望まれている。

この為、溶鋼の脱ガスやタンデムシユの経による非金属介在物の吸収あるいは浮上等により鋼中介在物の減少の努力が行われている。特に清涼飲料またはビール缶用ブリキ材等のアルミキルド鋼においては、しばしば鋼中の $M_2O_3$ ゾルの析出により、連続鋳造用ノズルのノズル閉塞が生じ、連続鋳造回数が少なく、生産効率が落ちるとともに一部閉塞による溶鋼流の乱れが生じノズルを摩耗し、耐火物による介在物が増加する。あるいはアルミナ閉塞を防止するため $Ar$ ガスの吹き込みが行われているが、溶鋼流の乱れによる連続用添加剤の巻き込み、 $Ar$ ガスの巻き込み等により鋼の表面欠陥や内在欠陥が生じ易く、均質で清浄な鋼の製造には種々の問題がある。このアルミナ

によるノズル閉塞は次のようにして生じると考えられる。すなわち、(1)溶鋼温度の低下に伴い発生する遊離酸素と鋼中アルミニウムが反応し $Al_2O_3$ ゾルが析出する、(2)この $Al_2O_3$ ゾルが拡散凝集しブラウン運動(Brownian motion)などにより $Al_2O_3$ クラスターが形成される、(3)一方ノズルれんがの線動面では黒鉛が消失し表面が凹凸状となる、(4)このノズルれんがの線動面近傍には50-100μの流速0に近い層流膜が存在し、溶鋼との比重差または物理的付着力から $Al_2O_3$ クラスターが内壁面に付着する、(5)付着したクラスター間の溶鋼は、鋼中のガスや耐火物から起因する $SiO_2$ 分解ガス等と入替り流出する、(6)クラスター間には溶鋼中の酸化物(Mn, Si, Ca等)の複相が付着しており、強固な $Al_2O_3$ クラスター層が形成され、順次 $Al_2O_3$ クラスター層が厚くなり、ノズル閉塞となる。

この種連続鋳造用ノズルのノズル閉塞を防止するため、特開昭56-165548号公報、特開昭57-38366号公報及び特開昭57-56377号

$Al_2O_3$ ゾルを析出させ、凝集させやすく、介在物の発生原因となり易い欠点がある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は連続鋳造用ノズルのノズル閉塞を防止し、鋼の表面欠陥、内部欠陥を減少させ鋼の品質を向上するものである。

本発明者らは、連続鋳造用ノズルの内面に石灰石あるいは苦灰石から作られた内部層を形成させ鋼中より析出するゾル状のアルミナを吸収あるいは低融点物質として流れさせることによつてアルミナ閉塞の防止が出来ることを見出したものである。

本発明は石灰石あるいは苦灰石の1種又は2種の100重量部とハロゲン化合物あるいはアルカリ金属の無機化合物あるいは有機化合物の1種以上を0.1~20重量部添加して出来る耐火物をアルミナ・グラファイト質のノズルの内側の溶鋼の通過箇所1~15mmの厚みの層を形成させあるいは挿入してなるものである。

第1図に本発明の浸漬ノズルの模式図を示す。

公報には、石灰・炭素質れんがの連続鋳造用ノズルが提案されている。この石灰・炭素質の連続鋳造用ノズルの石灰クリンカーは溶鋼中から析出する $Al_2O_3$ ゾルと反応して $CaO \cdot Al_2O_3$ 、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ などの低融点物質となり、ノズル内壁に止まることがなく流れるのでノズル閉塞の防止効果があるとされている。さらに石灰クリンカーの消化防止にSi, Al, Fe, Ni等の金属粉またはBN,  $B_4C$ といった添加物が加えられ、ある程度の消化防止が可能となつている。しかし、いかなる安定剤を用いても石灰クリンカーの消化は抑制できず、通常用いられているアルミナ・グラファイト質のノズルと比べると保管上、使用上十分過ぎる程の注意を払わなければならない。すなわち、石灰クリンカーの消化によるノズルの亀裂発生を使用する現場において十分点検することは難しく、使用時のノズル折れといった心配が常につきまとうことになる。さらには、石灰クリンカー・炭素質のノズルにおいて炭素は熱衝撃抵抗性を高めるが一方では熱伝導率が良く、溶鋼を冷やしやすく溶鋼中に

本発明に用いる石灰石あるいは苦灰石は特に限定するものでなく、通常製鋼用石灰の原料として用いられている石灰石あるいは耐火物用ドロマイトクリンカーとして用いられている苦灰石で良い。粒度は通常耐火物に用いられている粒度が通用出来る。

結合剤としてはハロゲン化合物あるいはアルカリ金属の無機化合物又は有機化合物が用いられる。これ以外の化合物では石灰石及び苦灰石は予熱時あるいは鋼注入時に収縮をひきおこし剥離してしまい使用出来ない。すなわち、ハロゲン化合物あるいはアルカリ金属の無機化合物又は有機化合物を添加した石灰石、苦灰石の焼成後の収縮率は0~2%程度でおさまるのに対し、その他の化合物を用いた場合10%以上の収縮率を示す。これはとりもなおさず熱間の容積安定性が欠陥していることを示すものである。本発明の結合剤の添加量は0.1~20重量部が望ましく、0.1重量部未満では1400°Cでの熱間曲げ強度が5kg/cm<sup>2</sup>以下となり結合力が不足し、溶鋼の流速による摩

耗に弱く、また20重量部を超えると、1400℃での熱間曲げ強度が $5 \text{ kg/cm}^2$ 以下となつて結合力が低下するため好ましくない。結合力の点から本発明の結合剤の添加量は3~10重量部が1400℃の熱間曲げ強度が $30 \text{ kg/cm}^2$ 以上となり好ましい。具体的に用いる化合物の例をあげると塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化リチウム等のハロゲン化合物、ヘキサメタリン酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリリン酸塩、3号珪酸ソーダ、珪酸リチウム等のアルカリ珪酸塩、硼砂等のアルカリ硼酸塩、アルミン酸ソーダ等のアルカリアルミン酸塩、炭酸ソーダ等のアルカリ炭酸塩、あるいはクエン酸ソーダ等のアルカリ有機化合物を使用することができる。これらの化合物は1種または2種以上を用いることにより熱間の容積安定性を確保するとともに、熱間強度を発現させる等の調整が出来る。

以上の石灰質耐火物を水あるいはアクリル系共重合樹脂エマルジョン等を数多添加し混練する。

を有するので溶鋼の冷却を防ぎ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルの析出と凝集を防止できる。かつ、活性なCaO層は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルと反応し、吸収する特徴を有する。また万一 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集しCaO層表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ クラスター層が形成されても、CaOと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の反応生成物は $\text{Al}_2\text{O}_3$ リッテになるに従つて低融点化するため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ クラスター層が形成されても容易に流出するためノズル閉塞はおこりがたい。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・グラフアイト質ノズルのグラフアイトの酸化を防止できるのでノズルの酸化に起因する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の大型介在物を減少することが出来る。

連続鋳造用ノズルでスラグあるいは連鋳用添加剤と接触する部分には $\text{ZrO}_2$ ・グラフアイト質で補強することもできる。

以下に実施例を述べる。

#### 実施例1

表1に本発明に用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・グラフアイト質ノズルの品質を示す。

本発明の2層構成の浸漬ノズルの構成の一部である石灰質耐火物の品質を表2に示す。

すなわち、生角強度が得られがたい時には、水のかわりにアクリル系共重合樹脂エマルジョン等の有機系糊剤も使用することができる。

このような石灰石あるいは苦灰石からなる石灰質耐火物をアルミナ・グラフアイト質のノズルの内面に形成するか、あるいはパイプ状のものを挿入する。石灰質耐火物の肉厚は1~15mmが望ましく1mm未満では断熱効果及びアルミナ吸収効果が低く好ましくなく、15mmを超えても効果はほとんど変わりなく、ノズルの肉厚化となるだけであり、実用的効果はない。

本発明の連続鋳造用ノズルは、使用までにあたつて何ら石灰の消化を心配する必要がなく長期の保存が可能である。

使用にあたつては通常連続鋳造用ノズルは予熱されるが、この時本発明品は1000℃以上で充分に加熱し、石灰石あるいは苦灰石の炭酸ガスを解離させ、気孔率60%以上の多孔性のCaOを形成させる。この多孔性のCaO層の熱伝導率は1200℃で $0.3 \text{ Kcal/m.hr.}^\circ\text{C}$ と低くすぐれた断熱性

本発明品のI~IIIは $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・グラフアイト質と同時にラバープレスを実施し、800℃にて還元焼成して得たものである。また、本発明品IV、Vは出来あがつた $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・グラフアイト質のノズルを旋削加工して、あらかじめラバープレスで成形した不焼成の石灰質耐火物の円筒状のものを挿入したものである。成形圧はいずれも1トン/cm<sup>2</sup>である。

表1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・グラフアイト質ノズルの品質

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 見掛け気孔率(%)                | 12.5 |
| 嵩比重                      | 2.45 |
| 曲げ強度( $\text{kg/cm}^2$ ) | 125  |
| 弾性率( $\text{kg/mm}^2$ )  | 1550 |
| 熱膨張率(%) (1000℃で)         | 0.38 |
| 化学組成                     |      |
| $\text{SiO}_2$           | 21.6 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 52.3 |
| 遊離C+SiC                  | 25.2 |

表 2 石灰質耐火物層の品質

| 項 目                             | 品 名                                 | 本 発 明 品                                     |      |     |      |      |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|------|-----|------|------|
|                                 |                                     | I   | II   | III | IV   | V    |
| 配<br>合<br>(<br>重<br>量<br>部<br>) | 石灰石 1~0.3mm                         | 60  |      | 70  | 40   | 20   |
|                                 | “ -0.3mm                            | 40  | 100  |     | 40   | 80   |
|                                 | 苦灰石 -0.3mm                          |   |      | 30  | 20   |      |
|                                 | KCl                                 |   |      | 4   |      |      |
|                                 | CaCl <sub>2</sub>                   | 5   |      |     | 8    | 10   |
|                                 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     |   |      | 3   |      |      |
|                                 | 1号珪酸ソーダ粉末                           |   | 4    | 1   |      |      |
|                                 | 水                                   | 4   | 4    | 4   |      |      |
|                                 | アクリル系共重合樹脂エマルジョン                    |   |      |     | 4    | 4    |
| 乾燥品                             | 見掛気孔率 (%)                           | 20  | 25   | 20  | 18   | 22   |
|                                 | 曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )          | 50  | 80   | 70  | 100  | 110  |
| 1500℃<br>焼成<br>品                | 見掛気孔率 (%)                           | 61  | 60   | 62  | 65   | 65   |
|                                 | 熱伝導率 (KCal/m·hr.°C)                 | 0.3   | 0.35 | 0.3 | 0.25 | 0.25 |
|                                 | 熱間曲げ強度 1400°C (kg/cm <sup>2</sup> ) | 55  | 40   | 45  | 50   | 35   |
| 備 考                             |                                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・グラファイト同時成形品 |      |     | 挿入品  |      |

実施例 2

表 2 に示した本発明品の浸漬ノズルを A 社 35 トン タンディッシュに用いた。鋼種はアルミヤルド鋼であり、従来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・グラファイト浸漬ノズルとの比較を行つた。石灰質耐火物を内装した本発明品の浸漬ノズルはアルゴン・ガスの吹き込みはせず、従来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・グラファイト質浸漬ノズルは 5 L/分のアルゴン・ガスを吹き込んだ。この結果、本発明品の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 付着はほとんどなく、鋼片の表面欠陥率及び非金属介在物数ともに少なく良好な性状を示した。この結果を表 3 に示す。



表 3 本発明品の実用テスト結果

| 品 名<br>項 目                               |           | 本 発 明 品   |       |           |       |       | 比 較 品     |
|--|-----------|-----------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
|  |           | I         | Ⅱ     | Ⅲ         | Ⅳ     | V     |           |
| 石灰質層の厚み (mm)                             |           | 5         | 3     | 10        | 10    | 12    | —         |
| 構造概略の図番                                  |           | 第 1 図     | 第 2 図 | 第 3 図     | 第 4 図 | 第 5 図 |           |
| 予熱温度—時間                                  |           | 1000℃—60分 | 同 左   | 1100℃—90分 | 同 左   | 同 左   | 1000℃—60分 |
| 連 鋳 回 数 (cc)                             |           | 3         | 4     | 6         | 6     | 6     | 4         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 付着厚み (mm) |           | 1         | 2     | 0         | 0     | 0     | 15        |
| 鋼の品質                                     | 表面欠陥発生率指数 | 0.75      | 0.80  | 0.70      | 0.7   | 0.7   | 1         |
|  | 非金属介在物指数  | 0.95      | 0.95  | 0.90      | 0.90  | 0.85  | 1         |

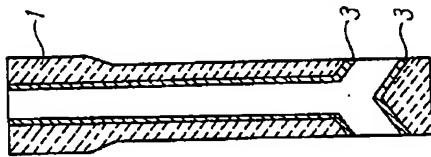
## 発明の効果

以上の如く本発明の連続鋳造用ノズルはすぐれた断熱性、 $Al_2O_3$  吸収性等を示し、このため $Al_2O_3$  ノズルの付着によるノズル閉塞がなくなり、安定した操業が出来るとともに鋼の品質も向上した。

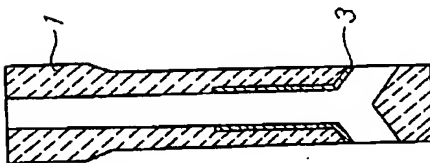
本発明により次の効果を要約すれば次のとおりである。

- 1) 本発明の石灰質内部層は使用時点までなんら消化の心配がなく簡便な取り扱いが出来る。
- 2) 使用時の予熱により見掛気孔率60%前後の多孔の断熱層を形成し溶鋼の冷却を防止しアルミナノズルの発生凝集を抑制する。
- 3) 予熱後は活性なCaOとなるため鋼中のアルミナを吸収できる。あるいは低融物を形成させてノズル内壁にとどまらせることなく流出することができる。
- 4) アルミナ-グラファイト質ノズルの酸化を防止出来、ノズルに起因する大型介在物を防止出来る。

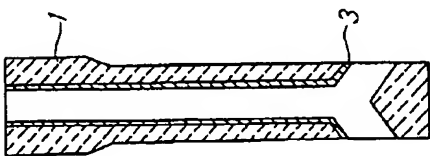
第3図



第2図



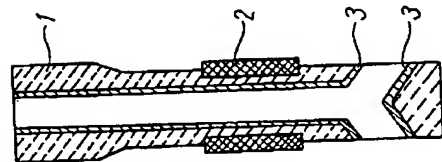
第1図



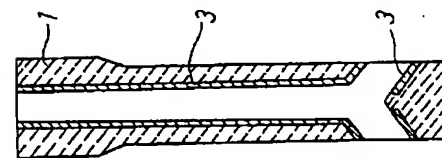
## 4 図面の簡単な説明

第1図～第5図は本発明ノズルの実施例のうち、表3に示すI～Vのノズルの縦断面図、第6図は本発明ノズルの他の例を示す縦断面図であり、図中1は $Al_2O_3$ ・グラファイト質耐火物、2は $ZrO_2$ ・グラファイト質耐火物、3は石灰質耐火物層を示す。

第6図



第5図



第4図

